

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11111295
PUBLICATION DATE : 23-04-99

APPLICATION DATE : 03-10-97
APPLICATION NUMBER : 09307817

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : KARIRU AMIN;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance capacity by constituting an active material of Li, Cu, P and O elements of the specific ratio.

SOLUTION: An active material is expressed by a chemical formula ($\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$). Here, ($0 \leq x \leq 1$) is realized. In this active material, a crystal system is an orthorhombic system in ($0.5 < x < 1$), and a unit lattice constant of its crystal lattice is ($a=5.31 \pm 0.5$, and $b=13.43 \pm 0.5$ and $c=4.91 \pm 0.5$) in an angstrom unit. Such an active material is manufactured by heating it in two stages at 450°C , then, at 800°C after pressurizing/molding them into a pellet shape under pressure of 400 kgf/cm^2 by mixing them in the stoichiometric ratio of Li_2CO_3 , CuO and $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$. A battery is composed of a positive electrode having this active material, an electrolyte and a negative electrode being Li, an Li alloy, Li_xSnO_2 , carbon and/or a graphite material. To put it concretely, a battery having high capacity such as 600 mAh/g is obtained.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-111295

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
			D
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 外国語出願 (全 24 頁)

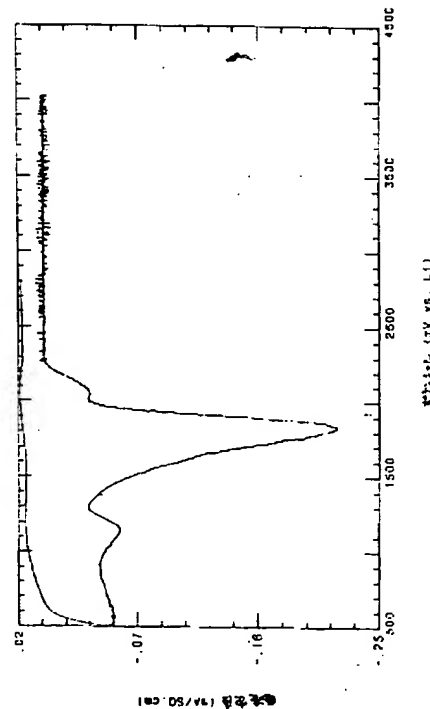
(21) 出願番号	特願平9-307817	(71) 出願人	000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
(22) 出願日	平成 9 年(1997)10月 3 日	(72) 発明者	カリル アミン 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用活物質

(57) 【要約】

【課題】 高容量なリチウム電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 本発明なるリチウム電池における正極物質は、化学式 $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されることを特徴とする



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されることを特徴とするリチウム電池用活物質。

【請求項2】 $0.5 < x \leq 1$ において、結晶系が斜方晶系であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用活物質。

【請求項3】 斜方晶系結晶格子の単位格子定数が、 $a = 5.31 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.43 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 及び $c = 4.91 \pm 0.5 \text{ \AA}$ であることを特徴とする請求項2記載のリチウム電池用活物質。

【請求項4】 Li_2CO_3 、 CuO 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の化学量論的な比率で混合して 400 kgf/cm^2 の圧力でペレット状に加圧成型し、そして 450°C で、次いで 800°C にて二段階加熱することを特徴とする請求項1、2又は3記載のリチウム電池用活物質の製造方法。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載の活物質を有するリチウム電池用正極。

【請求項6】 請求項5記載の正極と、電解液と、そして Li 、 Li 合金、 Li_xSnO_2 、炭素及び/又は黒鉛材料である負極とで構成されることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム電池に関する。

【従来の技術】 小形二次電池は、工具や玩具の照明などのポータブル電源として、また更に重要なものとしてコンピュータ、カムコーダー、携帯電話などのコンシューマー電子機器用として多数用いられている。最近、リチウム二次電池は、金属リチウムにかわる負極として、リチウムを吸蔵放出する層間化合物を使用した“リチウムイオン”二次電池に新たな関心が寄せられている。しかし、この電池において、正極及び負極のホスト物質を慎重に選択する必要がある。層状構造の LiMeO_2 (Me: Co, Ni) [Mat. Res. Bull. 15 (1980) 783, J. Appl. Phys. 19 (1980) 305]、及び三次元スピネル形酸化物、 LiMn_2O_4 [Mat. Res. Bull. 18 (1983) 461, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 179] は、放電時間の1/2の時点で、リチウムに対して約4Vの放電電圧を有しており、リチウムイオン電池用の正極活物質として注目を集めている。つい最近では、他の種類の正極物質がリチウムイオン電池に使用できるかどうかについて研究されている。これらの化合物は、 $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M: Ti, V, Fe) 及び $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ (M: Ti, Fe) [Solid State Ionic 92 (1996) 1] のような三次元骨格構造からなる Nasicon に類似している。日本特許9-134725、9-1

34724 及び9-171827 においては、 LiMPO_4 、 M: Ni, Co, Mn, Cu が特許請求の範囲に記載されている。これらの物質は、本発明に係る物質とは全く異なる種類であり、オリビン構造を有するものである。

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、リチウム電池用の活物質として、高容量な新規な活物質を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 本発明になるリチウム電池用活物質は、化学式 $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されることを特徴とする。第1の発明にかかる第2の発明は、 $0.5 < x \leq 1$ において、結晶系が斜方晶系であることを特徴とする。第2の発明にかかる第3の発明は、斜方晶系結晶格子の単位格子定数が、 $a = 5.31 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、 $b = 13.43 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 及び $c = 4.91 \pm 0.5 \text{ \AA}$ であることを特徴とする。第1から第3の発明にかかる第4の発明は、リチウム電池用活物質の製造方法に関するものであり、 Li_2CO_3 、 CuO 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の化学量論的な比率で混合して 400 kgf/cm^2 の圧力でペレット状に加圧成型し、そして 450°C で、次いで 800°C にて二段階加熱することを特徴とする。第5の発明は、リチウム電池用正極に関するものであり、第1、第2又は第3の発明にかかる活物質を有することを特徴とする。第6の発明は、電池に関するものであり、第5の発明にかかる正極と、電解液と、そして Li 、 Li 合金、 Li_xSnO_2 、炭素及び/又は黒鉛材料である負極とで構成されることを特徴とする。

【発明の実施の形態】 本発明について、一実施の形態及び図面に基いて詳述するが、これに限定されるものではない。

【実施例1】 本発明に係る $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) は、 Li_2CO_3 、 CuO 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の化学量論的な比率で混合し、一段階反応によって調製した。この混合物をめのう乳鉢ですりつぶし、そして 400 kgf/cm^2 の圧力でペレットにし、次いで 450°C の加熱空気中で4時間焼成し、さらに 800°C で24時間加熱した。得られた物質は青色を呈した。

【実施例2】 本発明に係る $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ ($0.5 < x \leq 1$) は、 Li_2CO_3 、 CuO 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の化学量論的な比率で混合し、一段階反応によって調製した。この混合物をめのう乳鉢ですりつぶし、そして 400 kgf/cm^2 の圧力でペレットにし、次いで 450°C の加熱空気中で4時間焼成し、続けて 800°C で24時間加熱した。その結果、得られた物質は緑色を呈した。図1のA、Bは、本発明にかかる $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ 、 $x=0$ 及び $x=1$ の場合のX線回折パターンを示す。 $x=0$ の物質は、多くのピークがあり、化合物を特定することは難しい。このX線回折パタ

ーンは、Li、Cu及び磷酸を含む公知の化合物の混合物として特定することができないので、従って著者等は本発明の物質が新規な化学相をもつものであると判断している。 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲の $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ においても同様なパターンが観察された。しかし、 $x=1$ の物質のX線回折パターンは、斜方晶系対称により特定が可能であり、単位格子定数は、 $a=5.31 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 、 $b=13.43 \pm 0.5 \text{ \AA}$ 及び $c=4.91 \pm 0.5 \text{ \AA}$ である。 $0.5 < x \leq 1$ の範囲の $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ においても同様なパターンが観察された。図2は、 LiCuPO_4 のサイクリックボルタンメーターを示したものである。この物質は、対応する酸化ピークなしで、 2.1 V 付近に単一の還元ピークを示している。この場合は、掃引速度を 0.2 mV/min とし、電解液として、 $\text{LiClO}_4 + 2\text{EC} + 2\text{DMC} + \text{DEC}$ を用いた。図3は、 LiCu_2PO_4 のサイクリックボルタンメーターを示したものである。この物質は、対応する酸化ピークなしで、 1.8 V vs Li/Li^+ 付近に単一の還元ピークを示している。そして、もう一つの別な小さな還元ピークが 1.2 V vs Li/Li^+ 付近に観察された。この場合は、掃引速度を 0.2 mV/min とし、電解液として、 $\text{LiClO}_4 + 2\text{EC} + 2\text{DMC} + \text{DEC}$ を用いた。図4は、本発明になる LiCuPO_4 の最初の2サイクルにかかる充放電曲線を示したものである。この試験は、電流密度を 0.1 mA/cm^2 とし、 $\text{LiClO}_4 + 2\text{EC} + 2\text{DMC} + \text{DEC}$ を用いてガラスセルの中で行った。このセルは、正極（本発明になる活物質87%、カーボンブラック5%、PVD F8%を含む）と、対極としてのリチウム電極とリチウム照合電極とから成る。最初に、セルを放電して本発明の物質にリチウムを挿入した。このセルは、 2 V vs Li/Li^+ の平坦電位を示し、 600 mAh/g の高容量を示している。この大きい容量は放電中にリチウム含有量の多い物質が形成されたこと示している。図5は、放電後の LiCuPO_4 のX線回折パターンを示す。この図より、 Li_3PO_4 と金属銅に相当する二つの新規な相が得られた。この結果は、 $\text{LiCu}_{1+x}\text{P}$

O_4 ($0 \leq x \leq 1$)が、放電過程でリチウム含有量の多い Li_3PO_4 と金属銅に分解することを示している。従って、この物質で観察された大きい放電容量は、リチウム含有量の多い Li_3PO_4 の生成によるものと考えられる。図6は、放電の前後における LiCuPO_4 の Cu_{2p} XPSスペクトルを示したものである。放電後、ピークは、金属銅の特性を示す 932.5 eV の低い結合エネルギー側にシフトする。これにより、放電した LiCuPO_4 の中に金属銅が存在することを確認した。

【発明の効果】本発明は、化学式 $\text{LiCu}_{1+x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)で示される新規な活物質に関し、この物質は x 値によって異なった結晶構造を有し、そして容量が 600 mAh/g と高く、電圧が 2 V vs Li/Li^+ であるリチウム一次電池の正極活物質として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1-Aは、本発明に係る物質 LiCuPO_4 のX線回折パターンを示したものである。図1-Bは、本発明に係る物質 LiCu_2PO_4 のX線回折パターンを示したものである。

【図2】本発明になる物質 LiCuPO_4 のサイクリックボルタンモグラム（掃引速度は 2 mV/min ）である。

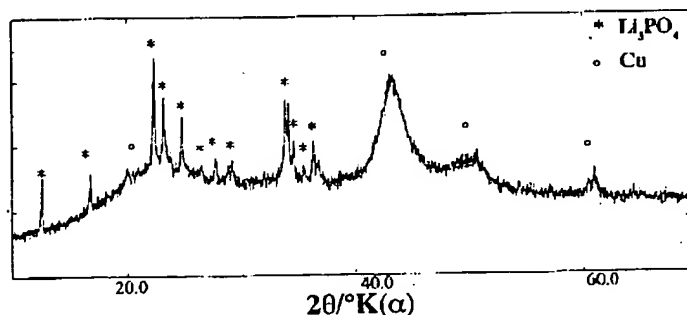
【図3】本発明になる物質 LiCu_2PO_4 のサイクリックボルタンモグラム（掃引速度は 2 mV/min ）である。

【図4】対極にリチウム電極、リチウム照合電極及び本発明になる活物質 LiCuPO_4 から成る電極で構成されたセルの最初の2サイクルの充放電曲線を示したものである。この場合、セルは 5.3 V まで充電し、 0.6 V まで放電した。（Dは放電、Cは充電を表す）。

【図5】放電後の LiCuPO_4 のX線回折パターンを示す。

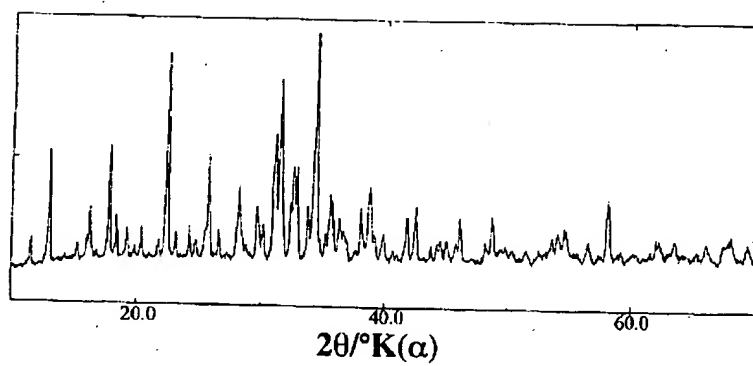
【図6】放電の前（A）と後（B）における、 LiCuPO_4 の Cu_{2p} XPSスペクトルを示したものである。

【図5】

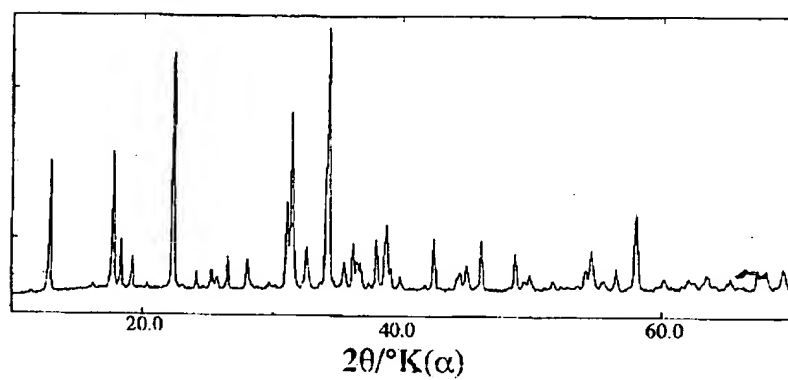


【図1】

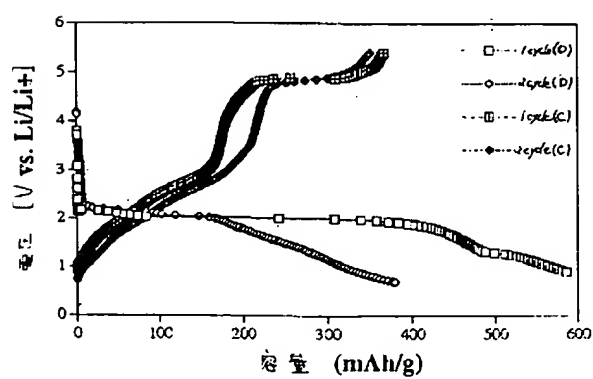
(a)



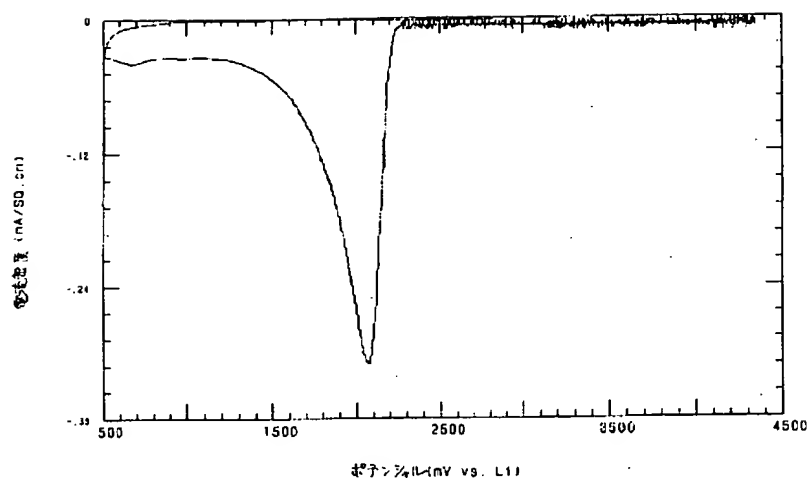
(b)



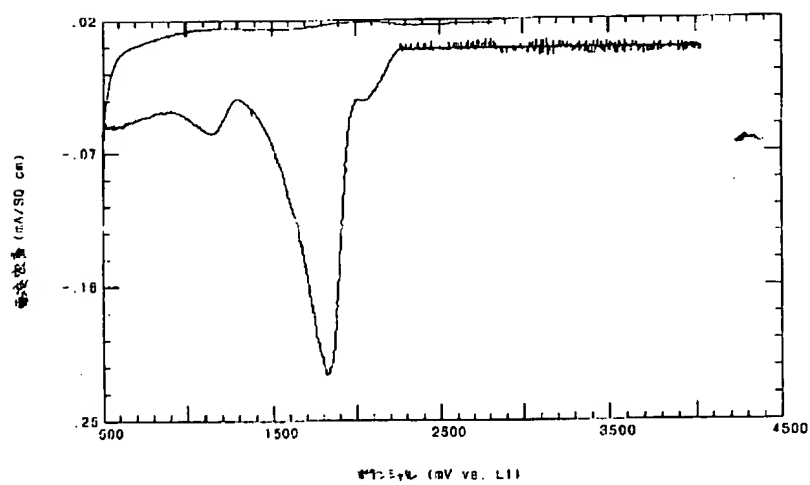
【図4】



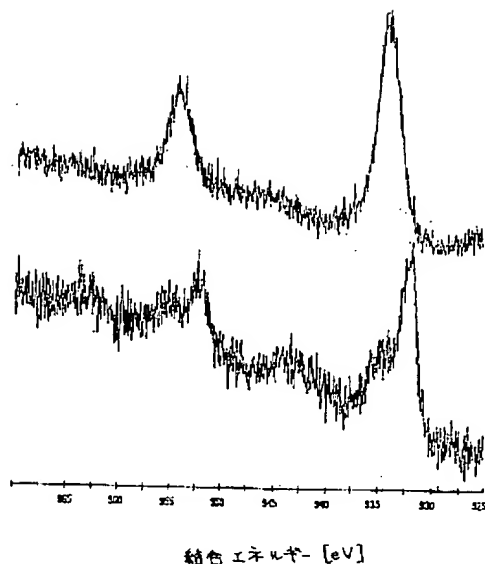
【図2】



【図3】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成10年3月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る物質 LiCuPO_4 のX線回折パターンを示したものである。(図1、A)

【図2】本発明に係る物質 LiCu_2PO_4 のX線回折パターンを示したものである。(図1、B)

【図3】本発明になる物質 LiCuPO_4 のサイクリックボルタンモグラム(掃引速度は $2\text{mV}/\text{min.}$)である。

【図4】本発明になる物質 LiCu_2PO_4 のサイクリックボルタンモグラム(掃引速度は $2\text{mV}/\text{min.}$)

である。

【図5】対極にリチウム電極、リチウム照合電極及び本発明になる活物質 LiCuPO_4 から成る電極で構成されたセルの最初の2サイクルの充放電曲線を示したものである。この場合、セルは 5.3V まで充電し、 0.6V まで放電した。(Dは放電、Cは充電を表す)。

【図6】放電後の LiCuPO_4 のX線回折パターンを示す。

【図7】放電の前(A)と後(B)における、 LiCuPO_4 の Cu_{2p} XPSスペクトルを示したものである。

【手続補正2】

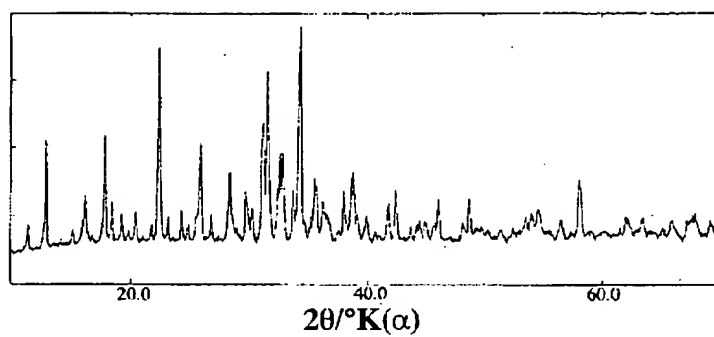
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

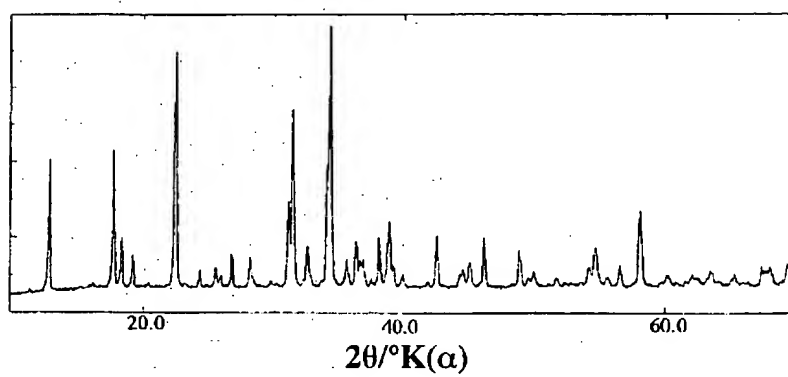
【補正方法】変更

【補正内容】

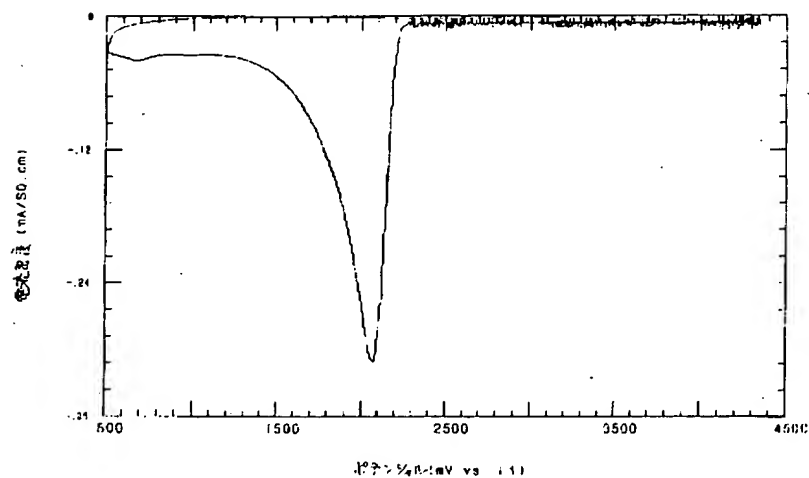
【図1】



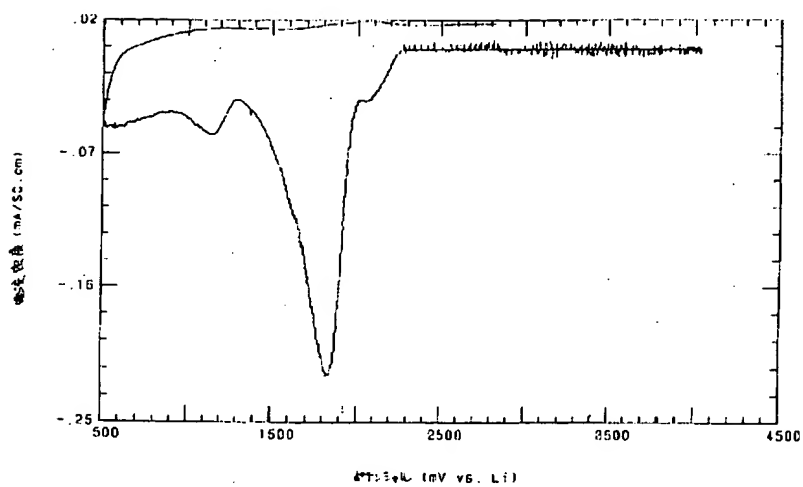
【図2】



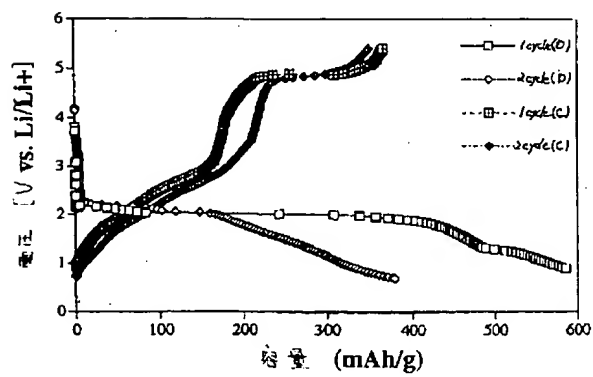
【図3】



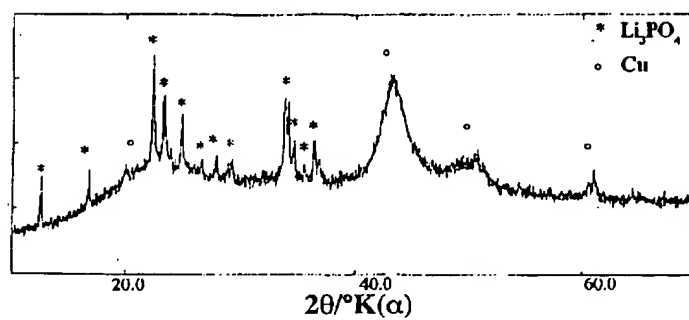
【図4】



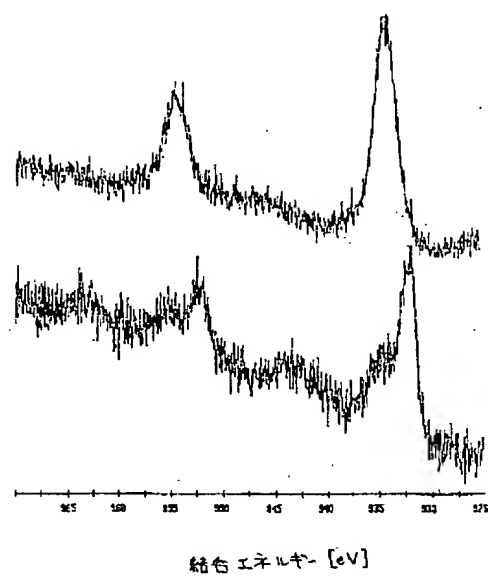
【図5】



【図6】



【図7】



【 外 国 語 明 細 書 】

1 Title of Invention

" Active material for lithium batteries "

2 Claims

The following are claimed:

- 1- An active material of formula $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) for lithium batteries.
- 2- An active material in accordance with claim 1 wherein the structure is orthorhombic for $0.5 < x \leq 1$.
- 3- An active material in accordance with claim 2 wherein the unit cell parameter of the orthorhombic cell are: $a = 5.31 \pm 0.5 \text{ \AA}$, $b = 13.43 \pm 0.5 \text{ \AA}$ and $c = 4.91 \pm 0.5 \text{ \AA}$
- 4- A method of preparing the active material according to claim 1, 2 or 3 wherein a stoichiometric amount of Li_2CO_3 , CuO and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ was peleted at 400 kgf/cm^2 , and heated in two step at 450°C and then at 800°C .

5- An electrode comprises a material in accordance with claim 1, 2 or 3 as a positive active material for lithium batteries.

6- A cell comprising a positive active material in accordance with claim 5, an electrolyte and a negative active material which is Li, Li-alloy, Li_xSnO_2 , carbon and/or graphite materials.

3 Detailed Description of Invention

3-1 Description of previous work

Small secondary batteries are being used in increasing numbers to power portable equipment such as tools, toys lighting, and more significantly in consumer electronic devices such as computer, camcorder, cellular phones and so on. more recently, secondary lithium batteries have received renewed interest with respect to employing a Li-insertion compound as anode instead of metallic Li to give the "lithium ion" batteries . This system, however, require careful selection of cathode and anode hosts . The layered LiMeO_2 (Me: Co, Ni) [Mat. Res. Bull. 15 (1980) 783, J. Appl. Phys. 19 (1980) 305] and the three dimensional spinel oxide LiMn_2O_4 [Mat. Res. Bull. 18 (1983) 461, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 179] having a mid discharge voltage at about 4V against lithium have become attractive cathode for lithium ion batteries. More recently, other type of cathode materials were investigated for a possible use in lithium ion system. These

compounds are composed of Nasicon related 3D framework such as $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M: Ti, V, Fe) and $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ (M: Ti, Fe) [Solid State ionic 92 (1996) 1]. In the undisclosed Japanese patents 9-134 725, 9-134 724 and 9-171 827, LiMPO_4 , M: Ni, Co, Mn, Cu were claimed. These materials have an Olivine structure totally different from materials of the present invention.

3-2 Summary of the invention

The invention relates to a new active material of formula $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) which could be used as positive active material for lithium batteries.

3-3 Description of the invention

The invention will now be described, by way of non limiting illustrative examples, with reference to experiment which the applicant has conducted and with reference to the accompanying figures.

EXAMPLE-1

$\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) in accordance of the present invention was prepared using a one stage reaction involving a stoichiometric mixture of Li_2CO_3 , CuO and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. The mixture was first ground in an agate mortar and pressed into a pellet at 400kgf/cm^2 and then

calcined in air at 450°C for 4 hours followed by heating at 800°C for 24 hours. the obtained material present a blue color.

EXAMPLE 2

$\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.5 < x \leq 1$) in accordance of the present invention was prepared using a one step reaction involving a stoichiometric mixture of Li_2CO_3 , 2CuO , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. The mixture was first ground in an agate mortar and pressed into a pellet at $400\text{kg}/\text{cm}^2$ and then calcined in air at 450°C for 4 hours followed by heating at 800°C for 24 hours. the obtained material present a green color.

Fig.1 A, B, show the X-ray diffraction patterns of $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ with $x=0$ and $x=1$, respectively, obtained according to the present invention. For material with $x=0$, the material present many peaks making it difficult to index. Since this patterns couldn't be indexed as mixed compounds of already known Li, Cu and phosphate based materials, we therefore, believe that the material of the present invention corresponds to a new phase. Similar patterns was also observed for materials $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ with ($0 \leq x \leq 0.5$). However for $x=1$, X-ray diffraction pattern could be indexed with orthorhombic symmetry and unit cell parameters : $a=5.31 \pm 0.5\text{\AA}$, $b=13.43 \pm 0.5\text{\AA}$ and $c=4.91 \pm 0.5\text{\AA}$. Similar patterns were observed for materials $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ with ($0.5 < x \leq 1$).

Fig. 2 shows an example of the cyclic voltammeter of LiCuPO_4 . The material exhibit only one reduction peak at around 2.1 V without corresponding oxidation peak. In this case, $\text{LiClO}_4/2\text{EC}+2\text{DMC}+\text{DEC}$ was used as electrolyte at a scanning rate of 0.2mV/min.

Fig. 3 shows an example of the cyclic voltammeter of LiCu_2PO_4 . The material exhibit only one reduction peak at around 1.85V vs Li/Li^+ without corresponding oxidation peak. Another small reduction peak was observed at around 1.2 V vs Li/Li^+ . In this case, $\text{LiClO}_4/2\text{EC}+2\text{DMC}+\text{DEC}$ was used as electrolyte at a scanning rate of 0.2mV/min.

Fig.4 shows the charge and discharge curves of the first two cycles of the material LiCuPO_4 of the present invention. The test was conducted in glass cell type using $\text{LiClO}_4/2\text{EC}+2\text{DMC}+\text{DEC}$ at a current density of $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$. The cell comprises a positive electrode (87% of the active material of the present invention, 5% carbon black, 8% PVDF), a lithium counter and a lithium reference. First the cell was discharged to intercalate additional lithium into the material of the present invention. The cell shows a flat plateau at 2 V vs Li/Li^+ during the discharge process with a very high capacity of 600mAh/g. This large capacity reveals the formation of lithium rich material during the discharge process.

Fig. 5 shows the X-ray diffraction pattern of LiCuPO_4 after discharge. Two new phases corresponding to Li_3PO_4 and metallic copper was obtained. This result reveals that $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) material decomposes to lithium rich Li_3PO_4 and metallic copper during

the discharge process. Therefore, the large discharge capacity observed in this material could be due to the decomposition reaction and formation of lithium rich Li_3PO_4 .

Fig. 6 shows the Cu_{2p} XPS emission spectra of LiCuPO_4 before and after discharge. After discharge, the peaks are shifted toward low binding energy of 932.5 eV characteristics of metallic copper. This result confirm clearly the presence of metallic copper in the discharge LiCuPO_4 .

3-4 Merits of the invention

The invention relates to a new active material of formula $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) having different structure depending on x values and which could be used as cathode material in lithium primary batteries with a capacity as high as 600mAh/g and a potential of 2V vs Li/Li^+ .

4 Brief Description of Drawing

Fig. 1-A shows the X-ray diffraction pattern of the material LiCuPO_4 of the present invention.

Fig. 1-B shows the X-ray diffraction pattern of the material LiCu_2PO_4 of the present invention.

Fig. 2 shows the cyclic voltammogram of the material LiCuPO_4 of the present invention. (Scan rate was 2mV/min.)

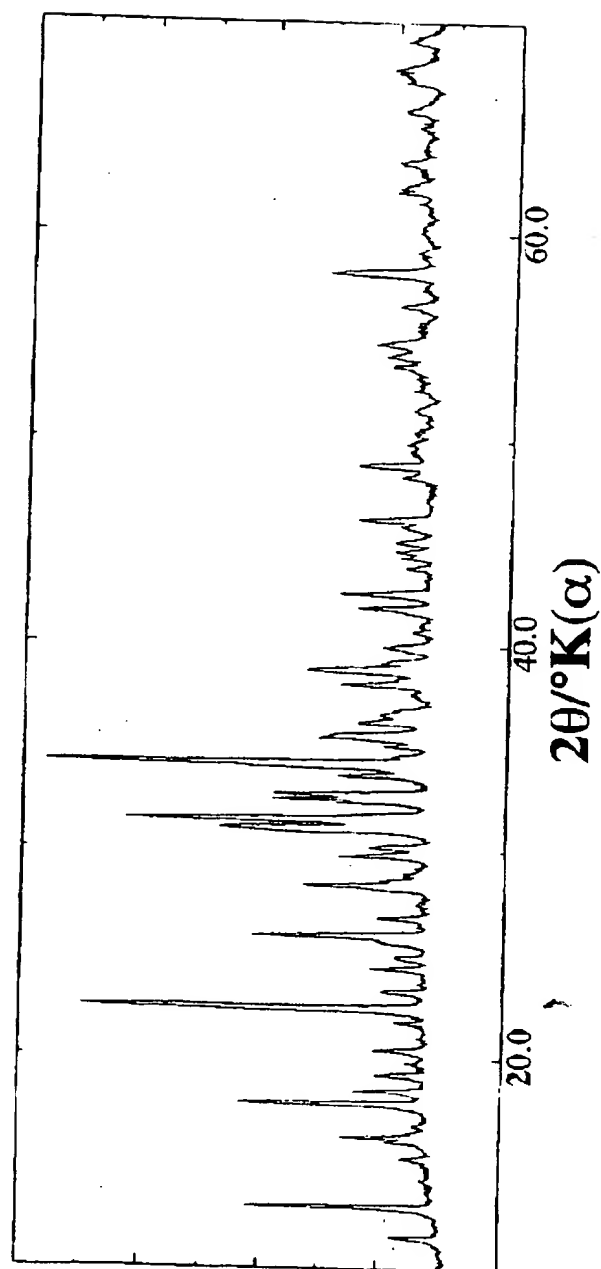
Fig. 3 shows the cyclic voltammogram of the material LiCu_2PO_4 of the present invention. (Scan rate was 2mV/min.)

Fig. 4 shows the charge and discharge curves of the first two cycles of a cell made of lithium counter, lithium reference and an electrode made of the active material LiCuPO_4 of the present invention. In this case, the cell was charged up to 5.3V and discharged down to 0.6V. (D; Discharge, C; Charge)

Fig. 5 shows the X-ray diffraction patterns of LiCuPO_4 after discharge.

Fig. 6 shows Cu_{2p} XPS emission spectra of LiCuPO_4 (A) before and (B) after discharge.

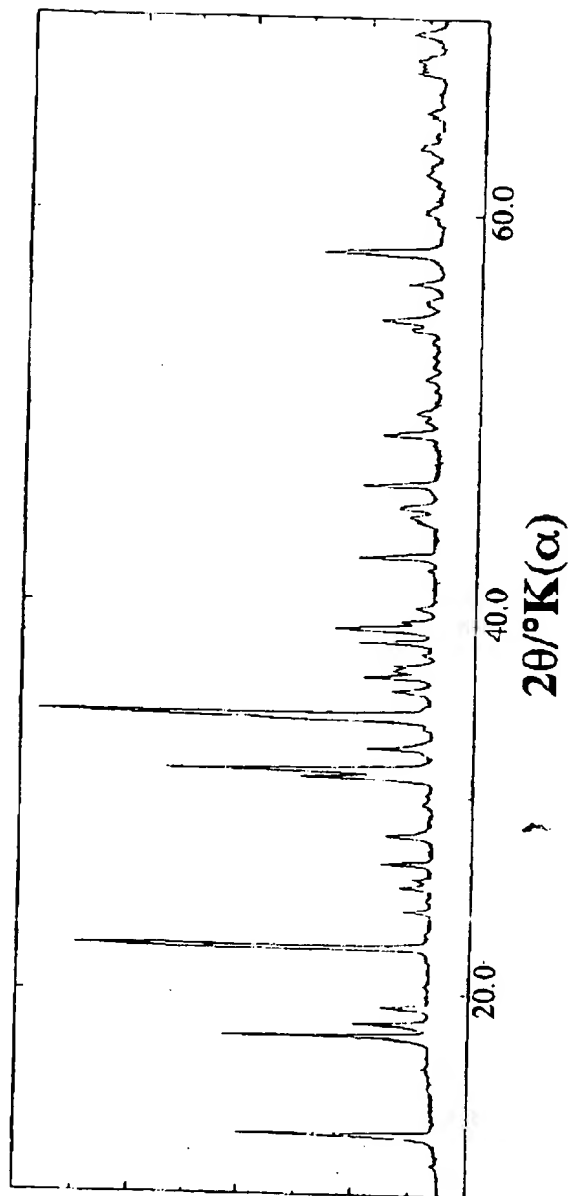
【Fig.1-A】



整理番号 10376

ページ (2)

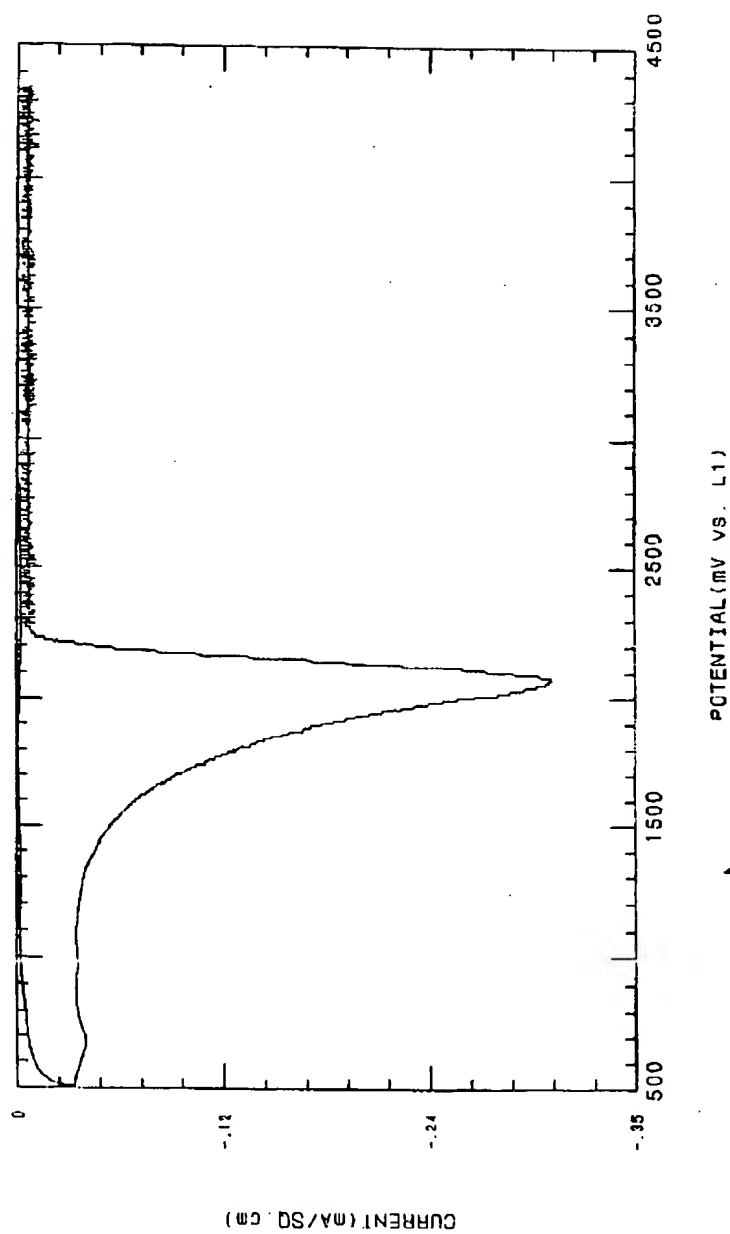
【Fig.1-B】



整理番号 10376

ページ (3)

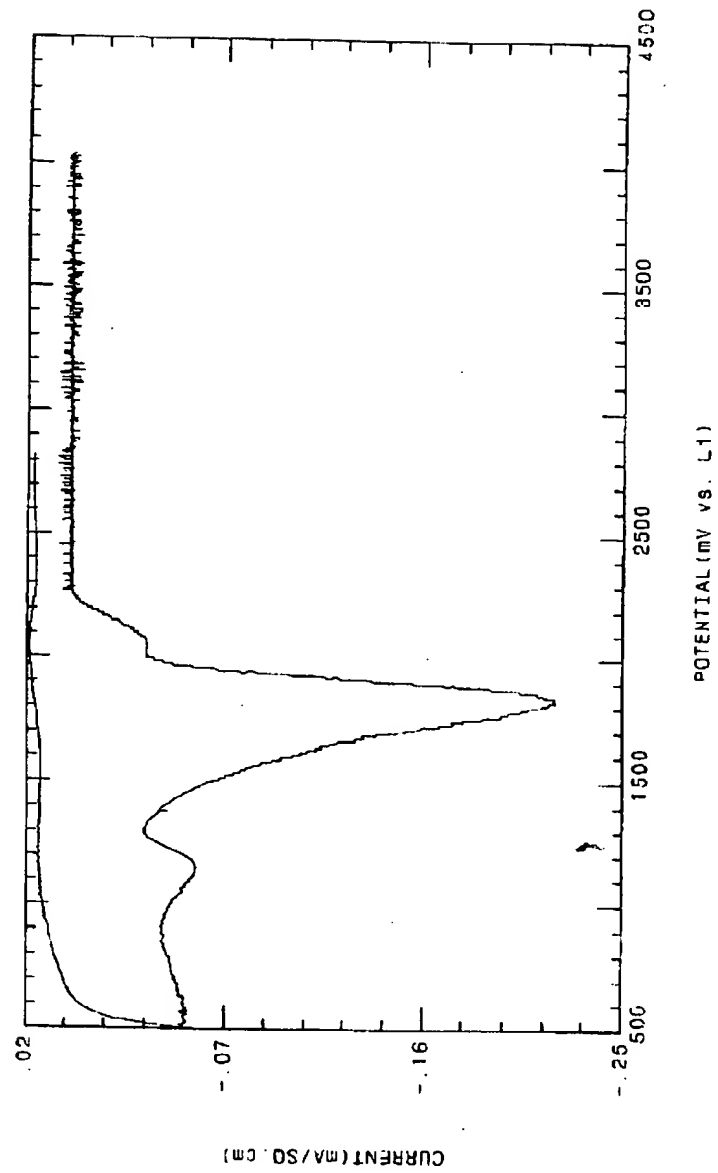
【Fig. 2】



整理番号 10376

ページ (4)

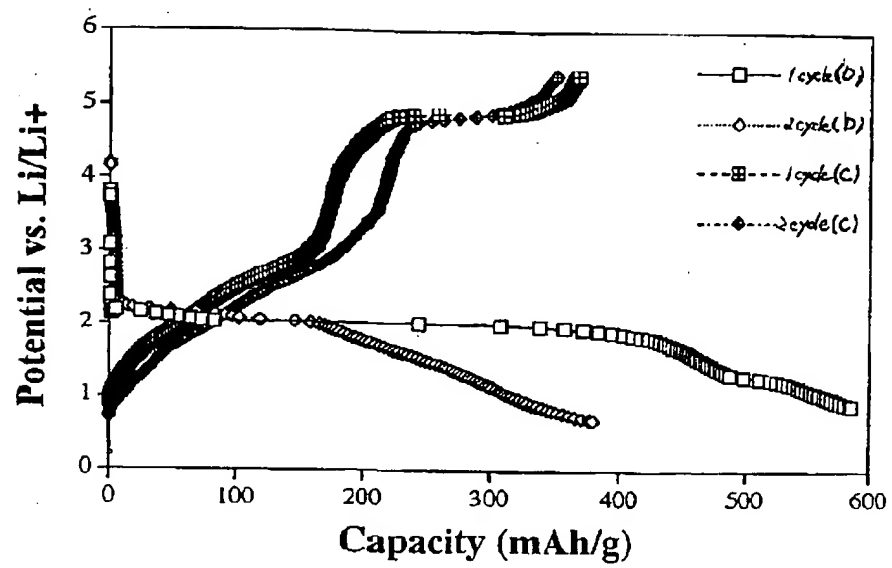
【Fig. 3】



整理番号 10376

ページ (5)

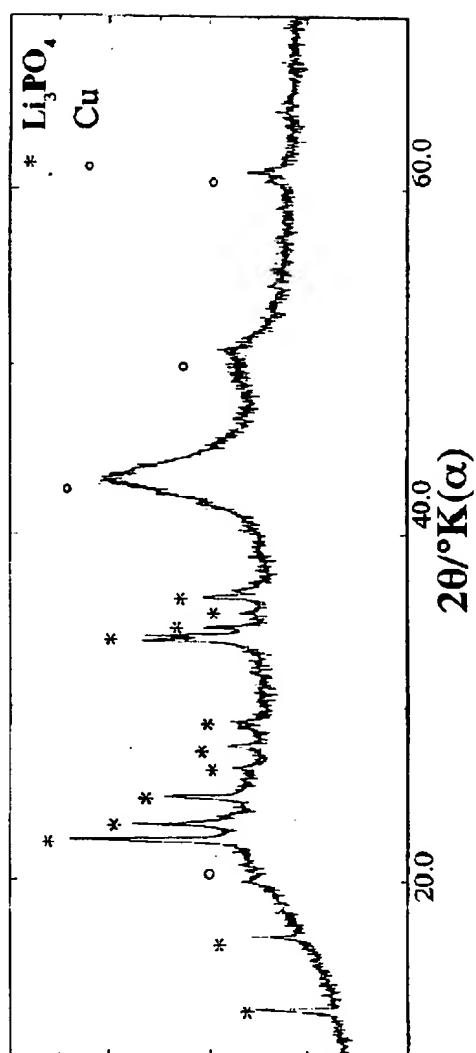
【Fig. 4】



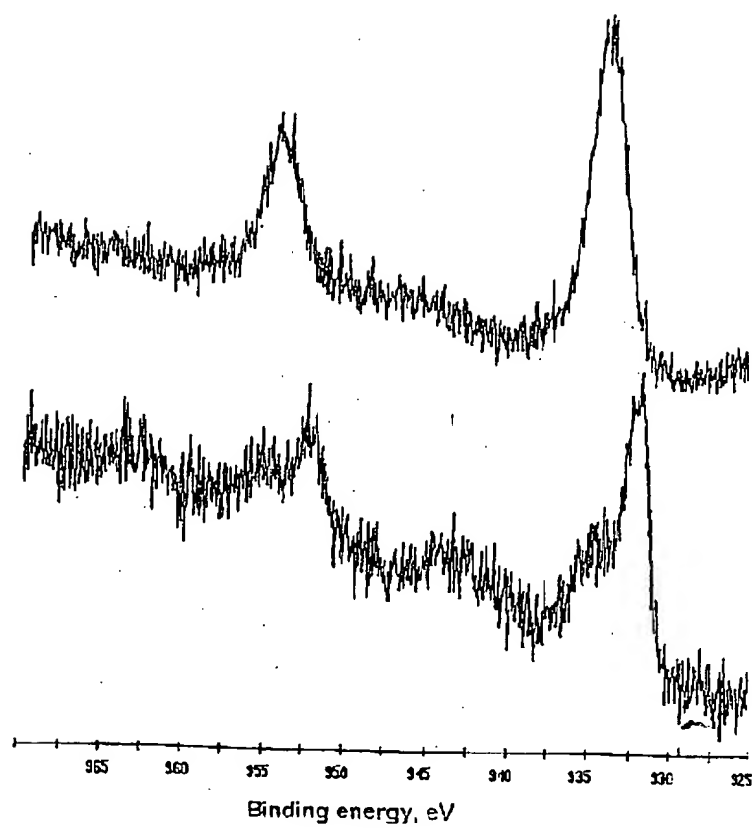
整理番号 10376

ページ (6)

【Fig. 5】



【Fig. 6】



1- Abstract

The invention relates to a new active material of formula $\text{LiCu}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) which could be used as cathode material in lithium battery.

2-Representative Drawing

Fig. 4